Über Darstellung und Reaktionen von Nitroverbindungen der Thiazolreihe

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

HERBERT VON BABO
aus Frankfurt am Main
(Deutschland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1950

Über Darstellung und Reaktionen von Nitroverbindungen der Thiazolreihe

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HERBERT VON BABO
aus Frankfurt am Main
(Deutschland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1950

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *T. Reichstein*.

Basel, den 8. Februar 1949.

Prof. Dr. *Max Geiger-Huber*
Dekan.

Herrn *Herbert von Babo* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 8. Febr. 1949 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 8. Febr. 1949 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über Darstellung und Reaktionen von Nitroverbindungen der Thiazolreihe

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXXIII, Fasciculus Secundus, 1950.

Zur Kenntnis von Nitrothiazolverbindungen III

In unserer ersten und zweiten Mitteilung[1]) beschrieben wir die Darstellung der bis dahin unbekannten 2-Nitrothiazolverbindungen. Wir unternahmen nun Versuche, um den Einfluss der Nitrogruppe auf die Reaktivität anderer Substituenten am Thiazolkern zu ermitteln.

Zunächst wurden die Eigenschaften von 2-Brom-5-nitrothiazol (IV)[2]) untersucht und mit denen des isomeren, noch nicht beschriebenen 2-Nitro-5-bromthiazols (VIII) verglichen.

Zur Darstellung des ersteren nitrierten wir zunächst 2-Aminothiazol (I)[3]) nach *Ganapathi*[2]) zu 2-Amino-5-nitrothiazol (II). Hierbei konnte — vor allem bei niedriger Temperatur — ein Nebenprodukt isoliert werden, bei dem es sich nach der Analyse um 2-Nitramino-5-nitrothiazol (III)[4]) handeln dürfte. Es verpufft bei 162°, grössere

[1]) *B. Prijs, J. Ostertag & H. Erlenmeyer*, Helv. **30**, 1200, 2110 (1947).

[2]) *K. Ganapathi & A. Venkataraman*, Proc. Ind. Acad. Sci. **22**, A 343, 362 (1945).

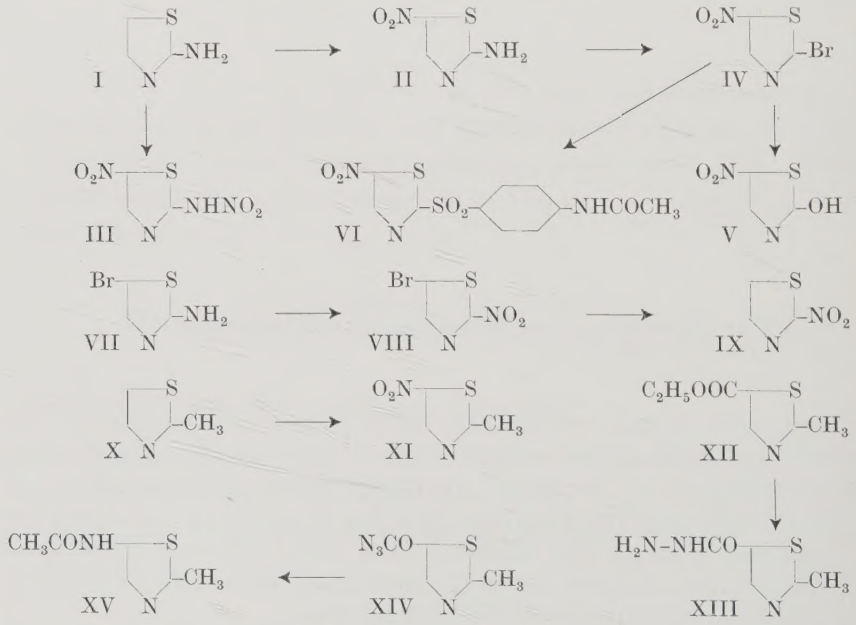
[3]) 2-Aminothiazol bildet ein bisher in der Literatur nicht beschriebenes Monopikrat vom Smp. 222—223° (siehe Experimenteller Teil).

[4]) Über das homologe 2-Nitramino-4-methyl-5-nitrothiazol mit ähnlichen Eigenschaften berichten *E. Ochiai & F. Nagasawa*, J. Pharmac. Soc. Japan **59**, 43 (1939); C. **1941** I, 1805.

Mengen explodieren beim Berühren mit einem heissen Draht unter starker Rauchentwicklung. Der Körper zeigt auch eine für Nitramine typische Farbreaktion[1]).

2-Brom-5-nitrothiazol (IV) wurde aus 2-Amino-5-nitrothiazol (II) nach *Ganapathi* oder auch nach *Craig*[2]) — durch Diazotierung in konz. Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von Brom ohne Verwendung von Kupfersulfat — erhalten.

Das isomere 2-Nitro-5-bromthiazol (VIII) gewannen wir aus 2-Amino-5-bromthiazol (VII), das seinerseits am besten nach *J.P. English* und Mitarbeitern[3]) zu erhalten ist. Die Überführung der Amino- in die Nitrogruppe erfolgte nach dem in der 1. Mitteilung[4]) angegebenen Verfahren. 2-Nitro-5-bromthiazol zeigt beim Lösen in Alkali eine intensive Rotfärbung, die beim Ansäuern wieder verschwindet.



Bei unseren Versuchen mit den beiden isomeren Brom-nitrothiazolen gingen wir von folgenden Tatsachen aus.

Bereits im Jahre 1890 bemerkte *Wohmann*[5]), dass das Chloratom der 2-Chlor-4-methylthiazol-5-carbonsäure sehr labil und daher leicht hydrolisierbar ist. Später stellten *Erlenmeyer*, *Buchmann & Schenkel*[6])

[1]) *J. Thiele & A. Lachmann*, A. **288**, 269 (1895).
[2]) *L. C. Craig*, Am. Soc. **56**, 231 (1934).
[3]) *J. P. English, J. H. Clark, J. W. Clapp, D. Seeger & R. H. Ebel*, Am. Soc. **68**, 453 (1946).
[4]) *B. Prijs, J. Ostertag & H. Erlenmeyer*, loc. cit.
[5]) *M. Wohmann*, A. **259**, 277 (1890).
[6]) *H. Erlenmeyer, P. Buchmann & H. Schenkel*, Helv. **27**, 1432 (1944).

in analogen Fällen Aktivierung des 2-ständigen Chloratoms durch eine 5-ständige Carboxylgruppe fest. Es war daher von Interesse, festzustellen, ob auch der Nitrogruppe ein aktivierender Einfluss zukommt. Daneben wäre es für die Aufklärung der Struktur des Thiazols von Bedeutung, nachzuweisen, wieweit 2,5-substituierte mit den reziproken 5,2-substituierten Thiazolverbindungen zu vergleichen sind. Nachdem uns nun die beiden isomeren Brom-nitro-thiazole (IV und VIII) zur Verfügung standen, unternahmen wir verschiedene Versuche, um den Einfluss der Nitrogruppe auf die Beweglichkeit des Bromatoms in den beiden Verbindungen festzustellen.

2-Brom-5-nitrothiazol (IV) liess sich durch Kochen mit 25-proz. Salzsäure zu 2-Oxy-5-nitrothiazol (V) verseifen[1]).

Beim Versetzen einer Lösung von 2-Brom-5-nitrothiazol (IV) mit einer Lösung von Natriumbutylat[2]) trat sofort Ausscheidung der berechneten Menge Natriumbromid ein; ein analysenreines Reaktionsprodukt konnte jedoch nicht gefasst werden.

Dagegen gelang es, aus dem 2-Brom-5-nitrothiazol (IV) durch Umsatz mit dem Silbersalz der p-Acetylamino-benzolsulfinsäure[3]) das p-Acetylaminophenyl-5-nitrothiazolyl-(2)-sulfon (VI) vom Smp. 193—194° zu erhalten.

Die Beweglichkeit des Bromatoms im isomeren 2-Nitro-5-bromthiazol (VIII) scheint weit geringer zu sein. Bei Verseifungsversuchen wurde die Substanz entweder unverändert zurückgewonnen oder es trat — bei Anwendung höherer Temperaturen im Rohr — vollständige Zersetzung ein.

Mit Natriumbutylat erfolgte keine Natriumbromidabscheidung. Möglicherweise tritt bei diesem Versuch Aufspaltung des Thiazolkerns ein.

Beim Umsatz von 2-Nitro-5-bromthiazol mit einer Lösung von Cuprocyanid in Pyridin oder einer alkoholischen Lösung von Kaliumcyanid wurde statt des erwarteten 2-Nitrothiazol-5-carbonsäurenitrils 2-Nitrothiazol (IX)[4]) erhalten.

Der Labilisierung von Halogenatomen durch o- und p-ständige Nitrogruppen in aromatischen Systemen geht die Aktivierung von Methylgruppen durch solche Nitrogruppen parallel. Es lag daher nahe, als weiteres zu untersuchendes Verbindungspaar 2-Nitro-5-methylthiazol[5]) und 2-Methyl-5-nitrothiazol zu wählen. In der Absicht, zum noch unbekannten 2-Methyl-5-nitrothiazol (XI) zu gelangen, wurde daher die Nitrierung von 2-Methylthiazol (X) untersucht. Es wurde

[1]) 2-Bromthiazol lässt sich auf diese Weise nicht zu 2-Oxythiazol verseifen (Versuche von *J. Ostertag*).

[2]) Über die analoge Reaktion in der Pyridinreihe vgl. *H. L. Friedmann* et al., Am. Soc. **69**, 1204 (1947).

[3]) Org. Synth., Coll. Vol. I, S. 7.

[4]) Vgl. *D.T. Mowry*, Chem. Rev. **42**, 203 (1948).

[5]) *B. Prijs, J. Ostertag & H. Erlenmeyer*, loc. cit.

hierbei ein Mononitroderivat vom Smp. 131—133° erhalten. Die Ausbeute erreichte jedoch trotz Verwendung von Kaliumnitrat in 20-proz. Oleum oder in 100-proz. Schwefelsäure höchstens 3—4%.

Da zu vermuten war, dass es sich bei diesem Nitrierungsprodukt um 2-Methyl-5-nitrothiazol (XI) handelt, wurde zu Vergleichszwecken 2-Methyl-5-acetylaminothiazol (XV) aus 2-Methylthiazol-5-carbonsäureäthylester (XII)[1]) durch Abbau nach *Curtius* über das Hydrazid XIII und das Azid XIV dargestellt.

Wir versuchten nun, die Verbindung XV zum Vergleich durch Hydrierung des vermutlichen 2-Methyl-5-nitrothiazols (XI) mit *Raney* Nickel in Essigsäureanhydrid darzustellen, eine Methode, die uns gestattete, ausgehend von anderen Nitrothiazolderivaten direkt zu den entsprechenden Acetylaminoverbindungen zu gelangen (siehe Experimenteller Teil). Die Wasserstoffaufnahme erfolgte auch im Falle des 2-Methyl-5-nitrothiazols quantitativ, jedoch konnte das Reaktionsprodukt nicht analysenrein erhalten werden, da wegen der geringen Ausbeute an 2-Methyl-5-nitrothiazol nur sehr wenig Material zur Verfügung stand.

Wir danken Herrn Prof. *Erlenmeyer* für seine Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvollen Ratschläge.

Experimenteller Teil.

Pikrat von 2-Aminothiazol.

Das aus konzentrierter alkoholischer Lösung gefällte, gelbe Pikrat wurde mit etwas Alkohol gewaschen, zweimal bei 0,1 mm und 120° sublimiert und dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 222—223°.

2,180 mg Subst. gaben 0,407 cm³ N_2 (22°, 744 mm)
$C_9H_7O_7N_5S$ Ber. N 21,27% Gef. N 21,15%

2-Brom-5-nitrothiazol (IV).

a) Aus 2-Amino-5-nitrothiazol (II)[2]). 4,5 g 2-Amino-5-nitrothiazol wurden bei −5° unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen in 45 cm³ Schwefelsäure (1:2) gelöst. Dann wurden 15 g fein pulverisiertes Kupfersulfat und 6,18 g Natriumbromid zugegeben. Das Gemisch wurde bei 0° unter weiterem Rühren innerhalb 5 Minuten mit 2,5 g Natriumnitrit in 6 cm³ Wasser versetzt und die saure Lösung mehrfach ausgeäthert. Die mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszüge ergaben bräunlich-weisse Kristalle, die mit Wasserdampf destilliert und dann aus Äther umkristallisiert wurden. Man erhielt so 2,5 g 2-Brom-5-nitrothiazol (IV) vom Smp. 91° (Lit. 91—92°). Die Substanz kann Hautätzungen hervorrufen.

b) Aus 2-Aminothiazol (I)[2]). 30 g 2-Aminothiazol wurden in kleinen Portionen unter schnellem Rühren bei 15° in 75 cm³ konz. H_2SO_4 gelöst. Dann wurden unter weiterem Rühren vorsichtig 15 cm³ rauchende Salpetersäure (d = 1,51) zugetropft. Nach 12 Stunden wurde das Gemisch bei 15° unter gleichzeitigem Zusatz von 32 g *Gattermann*-Kupfer in eine Lösung von 95,4 g Natriumbromid in 375 cm³ Wasser gegossen. Nun wurde unter Rühren innerhalb 20 Minuten bei 10—15° mit einer Lösung von 25,2 g Natriumnitrit in 60 cm³ Wasser diazotiert. Es wurde sodann mit Wasserdampf destilliert und das so erhaltene 2-Brom-5-nitrothiazol (IV) im Vakuum sublimiert. Man erhielt so 33 g IV vom Smp. 90°. Der Sublimationsrückstand bestand hauptsächlich aus 2-Nitramino-5-nitrothiazol (III).

[1]) *A. Schöberl & M. Stock*, B. **73**, 1240 (1940).
[2]) Vgl. *K. Ganapathi & A. Venkataraman*, loc. cit.

c) Aus 2-Amino-5-nitrothiazol (II) nach *L. C. Craig*[1]). 2,3 g 2-Amino-5-nitrothiazol wurden spatelweise unter Rühren in 8 cm³ 63-proz. HBr gelöst. Sodann wurden 3 cm³ Brom zugetropft. Nun wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz innerhalb 7 Minuten mit 2,5 g Natriumnitrit, gelöst in 15 cm³ Wasser, diazotiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 g Eis gegossen und dann mit Äther extrahiert. Die Ätherschicht wurde mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Nach zweimaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol-Aceton erhielt man 1,4 g 2-Brom-5-nitrothiazol (IV) vom Smp. 92°.

2-Nitramino-5-nitrothiazol (III).

30 g reines 2-Aminothiazol (I) wurden unter Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz spatelweise in 80 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst. Anschliessend wurde mit 16 cm³ rauchender Salpetersäure (d = 1,51) nitriert, wobei die Temperatur konstant bei 10° gehalten wurde. Nach 12 Stunden wurde auf 500 g Eis gegossen. Der entstandene braune Niederschlag wurde abgenutscht. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle erhielt man in guter Ausbeute 2-Nitramino-5-nitrothiazol (III) in gelben Kristallen vom Smp. 162° (unter Verpuffung).

1,927 mg Subst. gaben 0,495 cm³ N_2 (20°, 741 mm)
$C_3H_2O_4N_4S$ Ber. N 29,47% Gef. N 29,18%

Eine Probe der Substanz wurde mit Ferrosulfatlösung versetzt und die Lösung mit konz. Schwefelsäure unterschichtet. Nach einiger Zeit bildete sich an der Grenzfläche ein brauner Ring[2]).

2-Nitro-5-bromthiazol (VIII).

3,5 g 2-Amino-5-bromthiazol-hydrobromid (VII) vom Smp. 160° wurden in verdünnter Salzsäure (4 cm³ konz. HCl + 40 cm³ Wasser) gelöst. Die Lösung wurde ziemlich schnell unter Rühren zu einem Gemisch von 1,6 g Natriumnitrit, gelöst in 60 cm³ Wasser, 2 g Kupfer(I,II)-sulfit und 2 g Natriumhexanitrocobaltat(III) getropft, wobei die Temperatur auf 25° gehalten wurde. Nachdem die Hälfte der Aminlösung zugegeben war, wurden nochmals je 2 g des Cu- und des Co-Komplexes hinzugefügt. Die Diazotierung war nach ca. 20 Minuten beendet. Nun wurde mit etwas Aktivkohle aufgekocht und ausgeäthert. Die Ätherlösung lieferte gelbliche Kristalle, die aus Petroläther umkristallisiert den Smp. 82° zeigten.

2,87 mg Subst. verbrauchten 1,93 cm³ $AgNO_3$ (f = 0,568)
$C_3HO_2N_2BrS$ Ber. Br 38,23% Gef. Br 38,21%

Der Nitrokörper kann auch aus der sauren Reaktionslösung direkt durch Destillation mit Wasserdampf isoliert werden. In konz. Natronlauge löst er sich mit gelber Farbe, die nach einiger Zeit nach rot umschlägt.

2-Oxy-5-nitrothiazol (V).

7 g 2-Brom-5-nitrothiazol (IV) wurden mit 175 cm³ 25-proz. Salzsäure 5 Stunden am Rückfluss auf 130—150° erhitzt, wobei allmählich Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde mit 175 cm³ Wasser verdünnt und dreimal mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung erhielt man 4,1 g (82% der Theorie) 2-Oxy-5-nitrothiazol (V) in gelben Kristallen, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 136° schmolzen und sich bei 142° zersetzten. Die Substanz kann auch bei 120° und 0,1 mm sublimiert werden.

2,983 mg Subst. gaben 0,498 cm³ N_2 (20°, 740 mm)
$C_3H_2O_3N_2S$ Ber. N 19,17% Gef. N 18,94%

[1]) Loc. cit.
[2]) Vgl. *J. Thiele & A. Lachmann*, loc. cit.

Silber-p-acetylaminobenzolsulfinat.

Zur Lösung von 0,17 g Natriumcarbonat und 0,4 g reiner p-Acetylaminobenzolsulfinsäure[1]) in 25 cm³ destilliertem Wasser fügte man eine Lösung von 0,34 g Silbernitrat in 20 cm³ destilliertem Wasser. Die entstandene Suspension wurde einige Minuten geschüttelt, das Silbersalz abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 65° getrocknet.

p-Acetylaminophenyl-5-nitrothiazolyl-(2)-sulfon (VI).

In eine Lösung von 0,62 g reinem 2-Brom-5-nitrothiazol (IV) in 60 cm³ verdünntem Dioxan (35 cm³ Dioxan + 25 cm³ Wasser) wurden 0,9 g Silber-p-acetylaminobenzolsulfinat eingetragen. Das Gemisch wurde 90 Minuten am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Vom entstandenen Silberbromid (0,5 g; ber. 0,55 g) wurde heiss filtriert und das Filtrat mit Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene gelbliche Sulfon VI wurde dreimal aus Methanol umkristallisiert und bei 183—185°/0,1 mm sublimiert. Es schmilzt bei 193—194° unter Zersetzung.

3,318 mg Subst. gaben 4,86 mg CO_2 und 0,81 mg H_2O
3,273 mg Subst. gaben 0,368 cm³ N_2 (20°, 735 mm)
$C_{11}H_9O_5N_3S_2$ Ber. C 40,35 H 2,77 N 12,82%
Gef. „ 39,97 „ 2,73 „ 12,67%

2-Nitrothiazol (IX) aus 2-Nitro-5-bromthiazol (VIII).

1,3 g 2-Nitro-5-bromthiazol wurden in 12 cm³ wasserfreiem Pyridin gelöst. Die dunkelrote Lösung wurde am Rückfluss zum Sieden erhitzt und innert 30 Minuten wurden 0,9 g Cuprocyanid in kleinen Portionen eingetragen. Nach 2stündigem Kochen wurde die Lösung abgekühlt und unter Rühren in eisgekühlte verdünnte Salzsäure (10 cm³ konz. HCl + 30 cm³ Wasser) eingetropft. Nun wurde mehrfach ausgeäthert. Die aus der Ätherlösung erhaltene Substanz schmolz nach Sublimation bei 80—100°/20 mm bei 76°; Mischprobe mit 2-Nitrothiazol (IX)[2]) vom Smp. 76° ebenso.

1,678 mg Subst. gaben 0,317 cm³ N_2 (23°, 748 mm)
$C_3H_2O_2N_2S$ Ber. N 21,53% Gef. N 21,44%

2-Methyl-5-nitrothiazol (XI).

6,0 g 2-Methylthiazol (X) wurden in einem Schliffkolben mit Kühler und einem Tropftrichter, der zu einer auf den Boden des Gefässes reichenden Kapillare ausgezogen war, unterhalb 0° vorsichtig in 22 cm³ Monohydrat gelöst. Dann wurde bei 150° innerhalb 90 Minuten eine Lösung von 40 g Kaliumnitrat in 40 cm³ Salpetersäure (d = 1,5) zufliessen gelassen. Anfangs trat heftige Reaktion ein, wobei die Temperatur auf ca. 330° stieg. Nach 12stündigem Stehen wurde mit 100 g Eis versetzt, mit Soda bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft und zweimal mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand, ein gelbliches Öl, erstarrte beim Abkühlen zu gelblichen, scharf riechenden Kristallen. Diese wurden in heissem Methanol gelöst und die Lösung wurde mit Äther-Trockeneis abgekühlt. Die sich bildenden weissen Kristalle wurden schnell abgenutscht und getrocknet. Smp. 131—133°. Der Nitrokörper kann auch aus saurer Lösung mit Wasserdampf destilliert werden und lässt sich bei 12 mm und 110—120° sublimieren. Auch lässt er sich aus viel Petroläther umkristallisieren. Reinausbeute ca. 300 mg (4% der Theorie).

4,639 mg Subst. gaben 5,68 mg CO_2 und 1,08 mg H_2O
1,790 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N_2 (22°, 737 mm)
$C_4H_4O_2N_2S$ Ber. C 33,33 H 2,79 N 19,43%
Gef. „ 33,41 „ 2,60 „ 19,18%

Der Nitrokörper zeigt beim Lösen in warmer 2-n. Natronlauge Gelbfärbung, die beim Stehen über Nacht nach rot umschlägt. Die Farbe verschwindet wieder beim Neutralisieren mit 2-n. Salzsäure.

[1]) Org. Synth., Coll. Vol. I, S. 7.
[2]) *B. Prijs, J. Ostertag & H. Erlenmeyer*, loc. cit.

2-Methylthiazol-5-carbonsäure-hydrazid (XIII).

Zu einer siedenden Lösung von 1 g Hydrazinhydrat in 5 cm³ Methanol wurden während 35 Minuten 2 g 2-Methylthiazol-5-carbonsäure-äthylester (XII), gelöst in 6 cm³ Methanol, getropft. Nach dem Abdestillieren der flüssigen Anteile im Vakuum blieben weisse Kristalle zurück, die, aus Methanol umkristallisiert, den Smp. 159° zeigten. Ausbeute ca. 250 mg. Das unreine Hydrazid färbt sich an der Luft rot.

5,004 mg Subst. gaben 7,02 mg CO_2 und 1,92 mg H_2O
2,113 mg Subst. gaben 0,500 cm³ N_2 (21°, 742 mm)
$C_5H_7ON_3S$ Ber. C 38,20 H 4,49 N 26,73%
Gef. „ 38,28 „ 4,29 „ 26,82%

2-Methylthiazol-5-carbonsäureazid (XIV).

0,5 g des Hydrazids XIII wurden bei 0° in 10 cm³ verdünnter Salzsäure (3 cm³ konz. HCl + 7 cm³ Wasser) gelöst, auf −15° abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 0,3 g Natriumnitrit in 5 cm³ Wasser versetzt, wobei die Temperatur zwischen −10° und −5° gehalten wurde. Die Lösung wurde zweimal ausgeäthert; der Ätherrückstand bestand aus weissen, pulvrigen Kristallen vom Smp. 60°. Eine Probe verpuffte bei schnellem Erhitzen unter Gasentwicklung und Bildung eines roten Öls. Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

2-Methyl-5-acetylaminothiazol (XV).

0,2 g des Azids XIV wurden in einer Mischung von 1,5 g Eisessig und 6 g Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung 2 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei sie sich intensiv braun färbte. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum verblieb ein braunes Öl, das beim Abkühlen in Eis-Kochsalz zu Kristallen erstarrte. Diese wurden in etwas heissem Wasser aufgenommen, die Lösung zum Sieden erhitzt, filtriert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Smp. 141—143°.

3,580 mg Subst. gaben 6,081 mg CO_2 und 1,628 mg H_2O
$C_6H_8ON_2S$ Ber. C 46,15 H 5,16% Gef. C 46,35 H 5,09%

Acetylierende Hydrierung von Nitrothiazolverbindungen.

450 mg reines 2-Nitro-5-methylthiazol[1]) vom Smp. 60°, gelöst in 30 cm³ Essigsäureanhydrid, wurden bei Zimmertemperatur mit *Raney*-Nickel hydriert. Die Wasserstoffaufnahme (235 cm³; ber. 240 cm³) war nach 40 Minuten beendet. Der Katalysator wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Methanol gelöst. Nach 12 Stunden wurden die erhaltenen Kristalle, die noch Spuren von Nickelsalzen enthielten, in absolutem Alkohol gelöst und 15 Minuten mit Aktivkohle gekocht. Beim Einengen und Abkühlen der filtrierten Lösung fielen weisse Kristalle aus, die, noch zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bei 224° schmolzen (Smp. des bekannten[2]) 2-Acetylamino-5-methylthiazols 224°).

Das 2-Acetylamino-5-methylthiazol bildet in methylalkoholischer Lösung ein Pikrat, das zweimal aus Alkohol umkristallisiert wurde; Smp. 187°.

3,742 mg Subst. gaben 0,608 cm³ N_2 (23°, 729 mm)
$C_{12}H_{11}O_8N_5S$ Ber. N 18,23% Gef. N 17,97%

Aus 2-Nitrothiazol (IX) erhielt man in ähnlicher Weise 2-Acetylaminothiazol vom Smp. 202°.

Die Mikroanalysen verdanken wir z.T. dem mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. *H. Gysel*), z.T. dem mikroanalytischen Laboratorium der Chemischen Anstalt.

[1]) *B. Prijs, J. Ostertag & H. Erlenmeyer*, loc. cit.
[2]) *F. Nagasawa*, J. pharmac. Soc. Japan **60**, 219 (1940); C. **1941** II, 199.

Curriculum vitae

Ich, Herbert Lambert Albert v. Babo, aus Frankfurt am Main (Deutschland), wurde am 18. Mai 1918 als Sohn des Kaufmanns Heinrich von Babo und seiner Gattin Erna, geb. Schüller, in Mainkur bei Frankfurt am Main geboren. Dort besuchte ich die Primarschule und anschliessend das Kaiser Wilhelms-Realgymnasium.

Vom Frühjahr 1934 bis zum Herbst 1937 bereitete ich mich als Schüler des Institutes auf dem Rosenberg in St. Gallen auf die Maturität vor. Ich erhielt das Reifezeugnis nach Absolvierung der externen Maturität in Mannheim im Jahre 1937.

Im Herbst 1937 immatrikulierte ich mich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wo ich drei Semester mit Chemie als Hauptfach belegte.

Vom Mai 1939 bis zum März 1943 setzte ich mein Chemiestudium an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg fort. Ich absolvierte dort die Examina zur Erlangung des Titels eines dipl. Ingenieur-Chemikers.

Darauf trat ich in das Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem ein und begann meine Doktorarbeit bei Herrn Prof. Dr. Erbacher über die einatomare Bedeckung von unedlen durch edle Metalle. Infolge der Kriegsereignisse konnte ich diese Arbeit nicht mehr abschliessen.

Im November 1945 erhielt ich die Erlaubnis, mich an der Universität Basel zu immatrikulieren, wo ich eine neue Arbeit bei Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer begann. Diese beendete ich im Frühjahr 1948. Ich absolvierte im Laufe des Jahres 1948 das Vorexamen in physikalischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. Kuhn und das Teilexamen in Mineralogie.

Während meiner Basler Studien belegte ich des weiteren die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: H. Erlenmeyer, A. Speiser, M. Reinhard, T. Reichstein, W. Kuhn, F. Bürki, P. Buchner, E. Baldinger, E. Grob, E. Schlittler, H. Mislin und R. Wizinger.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre wertvolle Mithilfe meinen bleibenden Dank aussprechen.